

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-1595

(P2000-1595A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 39/00		C 0 8 L 39/00	
A 0 1 N 25/10		A 0 1 N 25/10	
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J
47/32		47/32	
B 0 1 F 17/52		B 0 1 F 17/52	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-98113

(71) 出願人 590001212

ピーエーエスエフ アクチングゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハ
ーフェン カール-ボッシュストラーゼ
38

(72) 発明者 シュテファン コトラー

ドイツ連邦共和国 リムブルガーホーフ
アルベルト-アインシュタイン-アレー
17ア-

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コポリマー含有組成物及びその使用

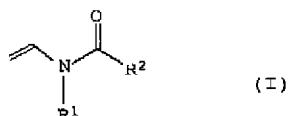
(57) 【要約】

【課題】 水不溶性の成分のより良好な溶解を可能にする組成物。

【解決手段】 本発明による組成物は、少なくとも1種の水不溶性成分と、

A) 式I:

【化1】



で示される少なくとも1種のN-ビニルカルボン酸アミドと、式Iのビニルカルボン酸アミドと共重合可能な、疎水性基を有する少なくとも1種のモノマーを含有する。

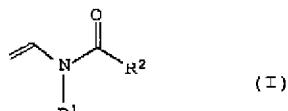
【効果】 本発明による組成物により、水不溶性の成分が、より良好に溶解可能になる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種の水不溶性成分と、

A) 式I:

【化1】



〔式中、R¹及びR²は、互いに独立に水素又はC₁～C₆アルキルを表す〕で示される少なくとも1種のN-ビニルカルボン酸アミド5～99重量%；

B) 式Iのビニルカルボン酸アミドと共に重合可能な、疎水性基を有する少なくとも1種のモノマー1～95重量%；及び場合により、

C) 少なくとも1種の別の共重合可能なモノマー0～94重量%

からなる少なくとも1種のコポリマーとを含有する組成物。

【請求項2】 式IのN-ビニルカルボン酸アミドが、N-ビニルホルムアミド又はN-ビニル-N-メチルアセトアミドから選択されている、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 疎水性基を有するモノマーが、

b 1) モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸の、脂肪族又は脂環式C₈～C₃₀-アルコールとのエステル；

b 2) モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸の、少なくとも1種の脂肪族又は脂環式C₈～C₃₀-基を有する第一級又は第二級アミンとのアミド；

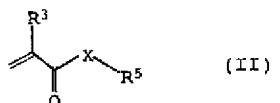
b 3) 脂肪族又は脂環式C₈～C₃₀-カルボン酸のビニルエステル；又は

b 4) 脂肪族又は脂環式C₈～C₃₀-アルコールのビニルエーテル

から選択された、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 モノマーb 1) 及びb 2) が、式II：

【化2】



〔式中、R³は、水素原子又はメチル基を表し、Xは、O又はNR⁴を表し、R⁴は、H又はC₁～C₃₀-アルキルを表し、R⁵は、C₈～C₃₀-アルキル、C₈～C₃₀-シクロアルキル又はC₈～C₃₀-アルケニルを表す〕で示される化合物から選択された、請求項1から3までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】 他の共重合可能なモノマーが、

c 1) モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸；

c 2) モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸の、脂肪族又は脂環式C₁～C₇-アルコール、C₁～C₄

-ジオール、モノ-C₁～C₄-アルキルアミノ-C₁～C₄-アルコール又はジ-C₁～C₄-アルキルアミノ-C₁～C₄-アルコールとのエステル；

c 3) モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸のアミド、モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸のモノ-C₁～C₇-アルキルアミド又はジ-C₁～C₇-アルキルアミド；

c 4) モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸のニトリル；

c 5) N-ビニルラクタム及びN-ビニルイミダゾル；

c 6) スルホン酸基を有するモノエチレン系不飽和化合物；

c 7) ホスホン酸基を有するモノエチレン系不飽和化合物；

c 8) 脂肪族又は脂環式C₁～C₇-カルボン酸のビニルエーテル；

c 9) 脂肪族又は脂環式C₁～C₇-アルコールのビニルエーテル；

c 10) ビニル芳香族化合物；

c 11) アクリルアミドグリコール酸又はジアリルアンモニウムクロリド

から選択された、請求項1から4までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項6】 他の共重合可能なモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムから選択された請求項5に記載の組成物。

【請求項7】 A) ビニルホルムアミド及び/又はN-ビニル-N-メチルアセトアミド；

B) 少なくとも1種の、炭素原子12～24個を有する脂肪アルコールの(メタ)アクリル酸エーテル及び/又は炭素原子8～18個を有する脂肪酸のビニルエーテル；

C) 場合によるアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムからなる少なくとも1種のコポリマーを含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 水不溶性成分が、医薬品又は化粧品に使用するため、植物処理のため又は栄養工業のための作用物質又は助剤である、請求項1から7までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】 溶解媒介剤としての請求項1から7までのいずれか1項に記載のコポリマーの使用。

【請求項10】 特に水中油滴型エマルジョンの安定化のための保護コロイドとしての請求項1から7までのいずれか1項に記載のコポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも1種の

水不溶性成分と、少なくとも1種のN-ビニルカルボン酸アミド、疎水性基を有する少なくとも1種のモノマー及び場合により少なくとも1種の共重合可能なモノマーからの少なくとも1種のコポリマーとを含有する組成物に関するものである。また、本発明は、溶解媒介剤及びことに水中油滴型エマルジョンの安定化のための保護コロイドとしての前記コポリマーの使用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】N-ビニルカルボン酸アミドを有するホモポリマー及びコポリマーは、紙、板紙及び厚紙の製造の際に、極めて重要になっている。米国特許第4421602号及び欧州特許第0071050号から、ビニルアミン単位90～10モル%及びN-ビニルホルムアミド単位10～90モル%を有している、N-ビニルホルムアミドの加水分解したホモポリマーは公知である。加水分解したポリビニルホルムアミドは、紙の製造の際に、歩留まり向上剤及び脱水剤として使用されている。これを基礎として、欧州特許第0438755号は、ビニルアミン単位10モル%未満を有し、かつ異物を含有する古紙原料から紙製造のための脱水剤、歩留まり向上剤及び凝集剤として使用されるN-ビニルホルムアミドの加水分解したホモポリマーを記載している。

【0003】紙の強化のためには、米国特許第3207656号が、アクリル酸又はメタクリル酸のエステルを基礎とした、陽イオン性スルホニウムイオンを有する水溶性コポリマーの使用を記載している。アクリル酸及びメタクリル酸のC₁～C₁₀-アルキルエステル、C₁～C₄-アルキルビニルエステル又はN-ビニルカルボン酸アミドは、相応するコポリマーの構成のために一緒に使用することができる。

【0004】欧州特許第0251182号からは、N-ビニルホルムアミド及びN-ビニルアミンとともにアクリルニトリル単位並びに場合により少量のアクリルアミド単位及びアクリル酸単位を有するコポリマーが公知である。また、前記コポリマーは製紙工業においても使用されている。

【0005】紙の湿潤強化剤及び乾燥強化剤としての使用のためには、欧州特許0216387号が、N-ビニルホルムアミドとともに、別のエチレン系不飽和モノマー、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、C₁～C₄-アルキルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、アクリル酸アミド又はアクリル酸及びメタクリル酸のC₁～C₁₈-アルキルエステルを有していてもよいコポリマーを記載している。同様に、前記コポリマーの部分的又は完全な加水分解によって、ビニルアミン単位を有するコポリマーが得られる。

【0006】また、ドイツ連邦共和国特許第3620065号は、N-ビニルカルボン酸アミド又は環式N-ビニルアミド、例えばN-ビニルラクタムをベースとし

た、紙、板紙及び厚紙の製造のためのポリマーを開示している。脱水剤、歩留まり向上剤及び凝集剤として使用可能な前記ポリマーは、更に、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルニトリル、アクリル酸及びメタクリル酸のC₁～C₁₈-アルキルエステル、C₁～C₄-アルキルビニルエステル又はC₁～C₄-アルキルビニルエーテルを有していてもよい。

【0007】N-ビニルカルボン酸アミドからの、紙製造のために使用可能な他のコポリマーの製造は、欧州特許第0337310号及び同第0528409号中に記載されている。N-ビニルカルボン酸アミド及びアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸誘導体又はアクリルアミド誘導体からの水溶性コポリマーは、特開昭59-033312号公報中で製造されている。

【0008】また、製紙工業とは別の工業分野でも、N-ビニルカルボン酸アミドの使用は公知である。

【0009】また、国際公開番号WO82/02073中には、N-ビニルホルムアミドとともに別のコモノマー、例えばアクリルアミド、(メタ)アクリルニトリル、(メタ)アクリル酸又はアクリル酸もしくはメタクリル酸のC₁～C₆-アルキルエステルを有するコポリマーが記載されている。この種のコポリマーは、石油及び天然ガスの採掘の際の酸のための摩擦低減剤として使用されている。

【0010】特開昭59-039399号公報には、スラリーからの脱水のため、加水分解されたN-ビニルカルボン酸アミドを有するコポリマーが記載されている。

【0011】N-ビニルホルムアミド又はN-ビニルアセトアミドを有するオリゴマー又はポリマーの合成のためのカチオン性重合法は、ドイツ連邦共和国特許第4322854号から公知である。可能なコモノマーとしては、ビニルエーテル、特にブチルビニルエーテル、スチロール、 α -メチルスチロール、イソブチレン及びアルキル置換されたオレフィンが挙げられる。これらのポリマーは、粘着剤、結合剤中で加水分解された形、部分的に加水分解された形又は加水分解されていない形で、水処理、紙製造、石油採掘及び鉱物採掘、ボデーケア及び生物医学で使用されることになる。

【0012】洗浄処理の際に使用可能なポリマーは、欧州特許第0753570号に記載されている。N-ビニルカルボン酸アミドとともに、前記のポリマーは、場合により他のコモノマー、例えばC₁～C₁₈-アルキルビニルエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸のC₁～C₄-アルキルエステル又は場合によりC₁～C₁₀-基で置換されていてもよいアクリルアミドもしくはメタクリルアミドを含有していてもよい。前記のポリマーの使用によって、引き続く洗浄による異物の再沈積が回避され、かつ洗浄された対象物に異物に対する一定の抵抗力が付与されることがある。

【0013】国際公開番号WO96/03969号及び米国特許第5478533号には、N-ビニルホルムアミド-ホモポリマー又はN-ビニルホルムアミド単位と、スチロールか、アクリル酸もしくはメタクリル酸のC₁～C₁₈-アルキルエステルか、C₁～C₁₈-アルキルビニルエステルか、N-C₁～C₁₂-N'-C₁～C₁₈-アルキル置換されたアクリルアミドもしくはメタクリルアミドか、フマル酸、イタコン酸又はマレイン酸のエステルか、ビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテルもしくはイソブチルビニルエーテルか、ヒドロキシ官能化されたアクリレートもしくはメタクリレートか、アクリルアミド、環式アミド及び他のモノマーから選択された他のビニルモノマーとからなるコポリマーを含有するヘアケア剤が記載されている。この種のポリマーは、ヘアケア剤に、毛髪強化及び毛髪調整の性質を付与することである。

【0014】最後に、ドイツ連邦共和国特許出願公開第2514100号中には、油中水滴型のエマルジョンのための乳化剤、例えばクリームとしての使用のためのN-ビニルピロリドンとC₆～C₂₄-アルキル(メタ)アクリレートとからなるコポリマー並びにN-ビニルピロリドンと、酢酸ビニルとC₆～C₂₄-アルキル(メタ)アクリレートとからなるターポリマーが記載されている。

【0015】医薬品又は化粧品中の成分並びに植物処理又は栄養工業のための組成物として使用される多数の作用物質及び助剤は、不十分な水溶性である。これには、例えば均一かつ外観的に申し分のない調剤が得られないか又は意図された作用は、例えば作用物質の少ない生物学的利用能によって損なわれている。この種の欠点を減らすための方法は、難溶性又は不溶性の成分を、溶解媒介剤、通常、両親媒性の助剤、例えば界面活性剤を用いて溶解させることである。こうして、作用物質の生物学的利用能及び有効性を改善することもできる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明には、水不溶性の成分のより良好な溶解を可能にする組成物を提供するという課題が課されている。

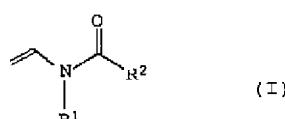
【0017】

【課題を解決するための手段】驚異的なことに、前記課題は、少なくとも1種の水不溶性成分と、

A) 式I:

【0018】

【化3】



【0019】【式中、R¹及びR²は、互いに独立に水素又はC₁～C₆-アルキル、有利にC₁～C₃-アルキルを

表す】で示される少なくとも1種のN-ビニルカルボン酸アミド5～99重量%；

B) 式Iのビニルカルボン酸アミドと共に重合可能な、疎水性基を有する少なくとも1種のモノマー1～95重量%；及び場合により、

C) 少なくとも1種の別の共重合可能なモノマー0～94重量%

からなる少なくとも1種のコポリマーとを含有する組成物によって解決される。

【0020】別記しない限り、本発明の具体的な記載の場合に以下の定義が適用される：「アルキル」という表現には、直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、ラウリル、ミリスチル、セチル、ステアリル、アラキニル、ベヘニル又はリグノセリルが含まれる。

【0021】「アルケニル」という表現には、直鎖状又は分枝鎖状の単価又は多価不飽和アルケニル基、例えばパルミトレイル、オレイル、リノレイル、リノレニル又はアラキドニルが含まれる。

【0022】「シクロアルキル」という表現には、シクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル又はシクロオクチルが含まれる。

【0023】「モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸」という表現には、モノカルボン酸並びにジカルボン酸が含まれる。これには、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ジメタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、シトラコニ酸、メチレンマロン酸、アリル酢酸、ビニル酢酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸又はイタコン酸が含まれる。これらの中で、(メタ)アクリル酸又はマレイン酸が有利である。「(メタ)アクリル」という表記法は、「メタクリル」と「アクリル」とのためにまとめて使用している。

【0024】また、「モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸」という表現には、部分的又は完全に中和した遊離酸並びに無水物も含まれる。中和した酸には、これに関連して、酸と塩基との反応によって得られる塩のことである。前記の目的のために、アルカリ金属塩基又はアルカリ土類金属塩基、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、ガス状又は水性のアンモニア又はアミン、例えばトリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、ジエチレントリアミン又はテトラエチレンペニタミンが有利である。

【0025】モノエチレン系不飽和ジカルボン酸のエス

テル及びアミドには、半エステルもしくは半アミドも含まれる。

【0026】「脂肪族基」という表現には、直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は単価不飽和又は多価不飽和の炭化水素及び/又は、独立にO、S、CO又はSO₂から選択された置換基によって1回又は数回中断された炭化水素基が含まれる。相応するものは、付加的に少なくとも1個の環式構造単位を有する脂環式基とみなされる。

【0027】本発明によるコポリマーの構成のためには、モノマーA)として、式IのN-ビニルカルボン酸アミドを、5~99重量%、有利に10~90重量%及び殊に15~60重量%の量で使用する。

【0028】式IのN-ビニルカルボン酸アミドは、有利にN-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニル-N-エチルホルムアミド、N-ビニル-N-プロピルホルムアミド、N-ビニル-N-イソプロピルホルムアミド、N-ビニル-N-n-ブチルホルムアミド、N-ビニル-N-イソブチルホルムアミド、N-ビニル-N-チーブチルホルムアミド、N-ビニル-N-n-ペンチルホルムアミド、N-ビニル-N-n-ヘキシルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニル-N-エチルアセトアミド、N-ビニルアプロピオンアミド、N-ビニル-N-メチルアプロピオンアミド及びN-ビニルブチラミドから選択される。殊に、N-ビニルホルムアミド及びN-ビニル-N-メチルアセトアミドが有利である。

【0029】勿論、上記のN-ビニルカルボン酸アミドの混合物を使用することもできる。

【0030】更に、本発明によるコポリマーの構成のためには、式Iのビニルカルボン酸アミドと共に重合可能な疎水性基を有するモノマーB)を、1~94重量%、有利に3~50重量%及び殊に5~40重量%の量で使用する。

【0031】モノマーB)とは、通常、炭素原子少なくとも8個、有利に30個まで、殊に12~24個までを有する長鎖状の脂肪族又は脂環式の基のことである。

【0032】上記の脂肪族基の中では、アルキル基又はアルケニル基、特にn-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、n-デシル、ラウリル、ミリスチル、セチル、ステアリル、ベヘニル又はオレイルが有利である。

【0033】脂環式基とは、有利にC₅~C₈-シクロアルキル基、特にC₁~C₄-アルキルで置換されているシクロヘキシル又はシクロヘプチルのことである。なかでも特にチーブチルシクロヘキシルは有利である。

【0034】脂肪族又は脂環式C₈~C₃₀-アルコール、有利にC₁₂~C₂₄-アルコールとのモノエチレン系不飽和C₃~C₈-カルボン酸のエステルは、疎水性基を有する有利なモノマーに含まれるが、この場合、脂肪族

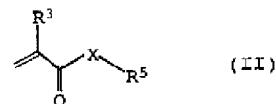
又は脂環式アルコールは、相応する、上記により定義された脂肪族又は脂環式基から誘導される。有利に、この種の基の第一級モノアルコールのことである。

【0035】また、少なくとも1種の上記により定義された脂肪族又は脂環式C₈~C₃₀-基、有利にC₈~C₁₈-基を有する第一級又は第二級アミンとのモノエチレン系不飽和C₃~C₈-カルボン酸のアミドは、疎水性基を有する有利なモノマーに含まれる。第一級アミンは、N-モノ置換したアミドになるが、他方、第二級アミンは、N, N'-ジ置換したアミドになる。第二級アミンは、2種の互いに異なる脂肪族又は脂環式C₈~C₃₀-基、有利にC₈~C₁₈-基を有するか又は前記の基の1種を、有利に上記により定義したC₁~C₇-アルキル基のことである炭素原子1~7個を有する脂肪族又は脂環式基と一緒に有していてもよい。

【0036】本発明の1つの有利な実施態様によれば、モノエチレン系不飽和C₃~C₈-カルボン酸の前記のエステル及びアミドは、式II:

【0037】

【化4】



【0038】〔式中、R³は、水素原子又はメチル基を表し、Xは、H又はNR⁴を表し、R⁴は、H又はC₁~C₃₀-アルキルを表し、R⁵は、C₈~C₃₀-アルキル、C₈~C₃₀-シクロアルキル又はC₈~C₃₀-アルケニルを表す〕で示される化合物から選択されている。

【0039】式Iのビニルカルボン酸アミドと共に重合可能な適当なモノマーB)の例は、(メタ)アクリレートエステル、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート及びチーブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート並びに(メタ)アクリルアミドN-ステアリル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジオクチル(メタ)アクリルアミド、N-セチル(メタ)アクリルアミド、N-ドデシル(メタ)アクリルアミド、N-ミリスチル(メタ)アクリルアミド及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリルアミドである。

【0040】脂肪族又は脂環式C₈~C₃₀-カルボン酸、有利にC₈~C₁₈-カルボン酸のビニルエステルも、疎水性基を有する有利なモノマーに含まれる。脂肪族又は脂環式カルボン酸は、相応する上記により定義された脂肪族又は脂環式基から誘導されるが、この場合、

有利にモノカルボン酸のことである。

【0041】従って、式IのN-ビニルカルボン酸アミドと共に重合可能な適当なモノマーB)の例は、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸又はベヘン酸又はオレイン酸のビニルエステルである。

【0042】更に、脂肪族又は脂環式C₈～C₃₀-アルコール、有利にC₈～C₁₈-アルコールのビニルエーテルも、疎水性基を有する有利なモノマーに含まれる。脂肪族又は脂環式アルコールは、相応する上記により定義された脂肪族又は脂環式基から誘導されるが、この場合、有利にモノアルコールのことである。

【0043】従って、式IのN-ビニルカルボン酸アミドと共に重合可能な適当なモノマーB)の例は、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、1-ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、アラキニルアルコール又はベヘニルアルコール又はオレイルアルコールのビニルエステルである。

【0044】更に、本発明によるコポリマーの構成のためには、式IのN-ビニルカルボン酸アミドと共に重合可能な他のモノマーC)を、0～94重量%、有利に0～50重量%及び殊に0～20重量%の量で使用することもできる。

【0045】この場合、殊に以下のモノマーのことである：

c 1) 上記により定義したモノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸；
 c 2) 脂肪族又は脂環式C₁～C₇-アルコール、C₁～C₄-ジオール、モノ-C₁～C₄-アルキルアミノ-C₁～C₄-アルコール又はジ-C₁～C₄-アルキルアミノ-C₁～C₄-アルコールとのモノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸のエステル。脂肪族又は脂環式アルコールは、相応する上記により定義したアルキル基から誘導されるが、この場合、有利に第一級モノアルコールのことである。また、C₁～C₄-ジオールは、有利に例えばエタン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 3-ジオール又は2-メチルプロパン-1, 3-ジオールのように少なくとも1種のヒドロキシ基を有している。モノ-C₁～C₄-アルキルアミノ-C₁～C₄-アルコールもしくはジ-C₁～C₄-アルキルアミノ-C₁～C₄-アルコールのアミノ基は、互いに独立に水素及びC₁～C₄-アルキル基から選択した基で1回もしくは2回置換されている；前記モノマーc 2)には、例えば(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、

ヒドロキシソブチル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸時メチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート又はジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートが含まれる；

c 3) モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸のアミド及びモノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸のモノ-C₁～C₇-アルキルアミド又はジ-C₁～C₇-アルキルアミド、有利にモノ-C₁～C₄-アルキルアミド又はジ-C₁～C₄-アルキルアミド。モノアルキルアミドもしくはジアルキルアミドとは、独立に水素及び上記により定義したアルキル基から選択した基で1回又は2回置換された、モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸のN-モノもしくはN, N-ジ置換したアミドのことである；前記モノマーc 3)には、例えば(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド又はN-t-ブチル(メタ)アクリルアミドが含まれる；

c 4) モノエチレン系不飽和C₃～C₈-カルボン酸のニトリル、例えば(メタ)アクリルニトリル；

c 5) N-ビニルラクタム及びN-ビニルイミダゾール、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール又はN-ビニル-4-メチルイミダゾール；

c 6) スルホン酸基を有するモノエチレン系不飽和化合物、例えばビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチロールスルホン酸、(メタ)アクリル酸-(3-スルホプロピル)エステル又はアクリルアミドエチルプロパンスルホン酸；

7c) ホスホン酸基を有するモノエチレン系不飽和化合物、例えばビニルホスホン酸、アリルホスホン酸又はアクリルアミドメチルプロパンホスホン酸；

8c) 脂肪族又は脂環式C₁～C₇-カルボン酸のビニルエステル。脂環式C₁～C₇-カルボン酸は、相応する上記により定義したアルキル基から誘導されるが、この場合、有利にモノカルボン酸のことである。例としては、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルを挙げができる；

c 9) 脂肪族又は脂環式C₁～C₇-アルコール、有利にC₁～C₄-アルコールのビニルエーテル、この場合、脂肪族又は脂環式アルコールは、上記により定義したアルキル基から誘導される。有利に第一級モノアルコールのことである；モノマーc 9)には、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル又はイソブチルビニルエーテルが含まれる；

c 10) ビニル芳香族化合物、例えばスチロール及び置

換されたスチロール、例えば β -メチルスチロール及び α -メチルスチロール；

c 1 1) アクリルアミドグリコール酸又はジアリルアモニウムクロリド。

【0046】勿論、上記の共重合可能なモノマーC)の混合物を使用することもできる。

【0047】アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムは、上記の共重合可能なモノマーC)の中でも特に有利である。

【0048】本発明の1つの有利な実施態様によれば、A) ビニルホルムアミド及び/又はN-ビニル-N-メチルアセトアミド；

B) 炭素原子12~24個を有する上記の脂肪アルコールの少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル又は炭素原子8~18個を有する上記の脂肪酸のエステル；及び

C) 場合によるアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムからなるコポリマーを含有する組成物が調製される。

【0049】前記コポリマーの製造は、公知の方法により、重合条件下でラジカルを形成する化合物の使用下での溶液重合、沈殿重合、懸濁重合又は逆懸濁重合又は乳化重合もしくは逆乳化重合により行われる。

【0050】従って、例えば欧洲特許第0071050号からは、ビニルホルムアミド単位を共重合して有している線状ポリマーが公知である。前記のポリマーは、ホモ重合によって製造されている。

【0051】N-ビニルカルボン酸アミドと、別のモノエチレン系不飽和化合物、例えばアクリル酸、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン又はアクリルニトリルとからなるコポリマーは、同様に、文献中に記載されている。前記文献から酸又は塩基の作用によって得られる変性されたポリマーは公知であるが、この場合、カルボアミド基が共重合したN-ビニルカルボン酸アミドから完全にか又は部分的に除去されてもよく、かつ共重合したコモノマーが場合により加水分解されていてもよい。例としては、この場合、欧洲特許第0216387号、同第0251182号、同第0528409号、国際公開番号WO82/02073号、特開昭59-033302号公報、特開昭59-039399号公報、欧洲特許第0337310号及びドイツ連邦共和国特許第4322854号が挙げられる。

【0052】重合温度は、通常、30~200°C、有利に40~100°Cの範囲内である。適当な開始剤は、例えばアゾ化合物及びペルオキシ化合物並びに常用の酸化還元開始剤系、例えば過酸化水素と還元性の作用化合物、例えば亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート及びヒドラジンとの組合せ物である。

【0053】該コポリマーは、少なくとも7、有利に10~30のK値を有している。しかしながら、該ポリマーは、300までのK値を有していてもよい。K値は、H.Fikentscher、Cellulose-Chemie、第13巻、第58~64頁及び第71~74頁(1932年)により、水溶液中、25°Cで、K値範囲に応じて0.1%~5%の濃度で測定することができる。

【0054】水不溶性成分とは、全ての割合で水と混合不可能である本発明による物質のことである。しばしば、前記物質は、効果的な、即ち、効力のために必要とされる濃度では溶解できない。就中、水中での溶解度が、25°Cで、30重量%未満、殊に20重量%未満である物質のことである。特に、本発明は、5重量%未満、殊に1重量%未満の水中での溶解度を有する成分の場合に効力を発揮する。

【0055】本発明による水不溶性の成分には、ヒト及び動物における医薬品及び化粧品の使用、植物処理又は栄養工業のための作用物質及び助剤が含まれる。

【0056】水不溶性の製薬学的作用物質の例は、脂溶性ビタミン及びプロビタミン、殊にE群のビタミン、プロテアーゼ抑制剤、例えばリトナビール(Ritonavir)、インジナビール(Indinavir)又はサキナビール(Saquinavir)、アムロジピン(Amlodipin)、アスタキサンチン、アステミゾール、ベクロメタゾン、ベンゾカイン、 β -メタゾン、プロムアゼパム、プロモクリプチン、ブデソニド(Budesonid)、カンフェル、カプトブリル、カルバマゼピン、カルボプラチッククロロアンフェニコール、クロロヘキシジン、シクロスボリン、シスプラチチン、クラリトロマイシン、クロンアゼパム、クロトリマゾール、クロザビン、コデイン、デソゲストレル(Desogestrel)、デキサメタゾン、ジアゼパム、ジゴキシン、ジヒドロコデイン、ジヒドロエルゴタミン、ジヒドロエルゴトキシン、エフェドリン、エピネフリン、エリトロマイシン、エストラジオール、エチニルエストラジオール、エトボシド、ユーカリ小球、フェロジピン、フェンタニール、フルコナゾール、フルオロウラシル、フルオキセチン、フルルビプロフェン、フロセミド、ゲンタマイシン、ギンコビローバ、グリベンクラミド、グリセオフルビン、グアイフェネシン、ハロペリドール、ヒドロコドン、ヒドロコルチゾン、ヒドロモルホン、イブプロフェン、インドメタシン、イソトレチノイン、イトラコナゾール、ケトチフェン、ケトコナゾール、ケトプロフェン、ケトロラック、レボノルゲストレル、リドカイン、ロラゼパム、メトトレキサート、メチルプレドニゾロン、ミコナゾール、ナプロキセン、ネオマイシン、ニカルジピン、ニコチン、ニフェジピン、ニモジピン、ニトラゼパム、ニトレングジピン、ニザチジン、ノルエチステロン、ノルゲストレル、ニスタチン、オフロキサシン、オンダンセトロン、パクリタキセル、フェノバルビタール、フェニトイイン、ピロキシカム、

ポリミキシンB、プラゼパム、プレドニソロン、プレドニゾン、プロパフェノン、レセルピン、レチノール、リボフラビン、リファムピシン、スルバクタム、スルファメトキサゾール、スルファサラジン、タモキシフェン、トレチノイン、トリアムシノロンーアセトニド、トリアムテレン、トリメトプリム、トロキセルチン、ビタミンE、ジドブジンである。

【0057】化粧品に使用するための作用物質及び助剤は、殊にスキンケア剤、毛髪用化粧品、ネイルケア剤又は口腔衛生剤が該当する。例えば香油、エーテル油、エッセンス又は油性浴用添加剤が挙げられる。

【0058】植物処理のための作用物質の例は、噴霧液又は注入液のための殺虫剤、除草剤、防かび剤又は防虫剤、就中、ストロビルリン (Strobilurine)、ビンクロゾリン (Vinclozoline) 又はエピコナゾール (Epiconazole) である。

【0059】栄養工業のための作用物質及び助剤には、食品補助剤、例えばダイエット食品、食用色素、例えばカロチノイド又は動物栄養のための飼料添加剤が含まれる。

【0060】従って、本発明による組成物とは、就中、医薬品調製物及び化粧品調製物、植物処理用の調製物及び栄養補給目的の調製物のことである。これらは、有利に液状 (スプレーとしても)、固形又は半固形である。液状、殊に水性の調製物については、本発明により、特別な利点がもたらされる。

【0061】医薬品調製物の範囲内では、例えば固形医薬形、例えば粉末剤、パウダー剤、顆粒剤、錠剤、糖衣剤、カプセル剤、坐剤又は腔内用医薬形、半固形医薬形、例えば軟膏剤、クリーム剤、ヒドロゲル剤、ペースト剤又は硬膏剤並びに液状医薬形、例えば溶液、エマルジョン、殊に水中油滴型エマルジョン、懸濁液、例えばローション、注射用調製物及び浸剤用調製物、例えば点眼剤及び点耳剤が挙げられる。

【0062】化粧品用組成物には、例えばスキンケア剤、例えば皮膚洗浄剤、例えば石鹼又は浴用調剤、スキンケア剤、通常、エマルジョン及び殊に水中油滴型エマルジョン、顔、眼、唇及び爪用の化粧用ボデーケア剤、陰部及び足のケア剤、光保護剤、日焼け用組成物、脱色剤、防虫剤、消臭剤、発汗抑制剤、脱毛剤及びシェービング用組成物、フレグランス、歯科衛生剤及び口腔衛生剤又は例えば毛髪の洗浄、処理、付形、セット、脱色又は着色のためのヘアトリートメント剤が含まれる。

【0063】植物処理のための組成物は、例えば、噴霧、霧吹き、散布又は注入のための、直接噴霧可能な溶液、粉末、懸濁液、また、高濃度の水性懸濁液又は分散液、エマルジョン、ペースト、打粉、展着剤又は顆粒剤の形で存在していることもある。

【0064】本発明による組成物は、コポリマー及び水不溶性成分とともに、他の通常の助剤を、このために通

常の量で含有していることがある。これらには、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、入浴剤、キレート形成剤、消毒剤、分散剤、皮膚駆除剤、乳化剤、エマルジョン安定剤、場合によりエトキシル化された及び／又はプロポキシル化された脂肪アルコール、脂肪アミン、脂肪アミノキシド、脂肪酸アルコールアミド、脂肪酸エステル、脂肪酸、保湿剤、薄膜形成剤、ゲル形成剤、匂いマスキング剤、矯味剤、ヘアコンディショニング剤、染髪原料、ヘアケア剤、樹脂、スキンオイル、スキンケア剤、皮膚保護物質、親水コロイド、保存剤、リップケア剤、溶剤、溶解媒介剤、加湿剤、湿潤剤、中和剤、真珠光沢物質、浸透促進剤、顔料、タンパク質誘導体及び／又はタンパク質加水分解物、パウダーベース、第四級アノモニウム化合物、再脂肪剤及び過脂肪剤、軟膏基礎物質、クリーム基礎物質又はオイル基礎物質、軟膏基剤、気泡形成剤、発泡促進剤、又は発泡改善剤、気泡安定剤、消泡剤、珪素誘導体、噴霧助剤、安定剤、殺菌剤、粘着組成物、甘味物質、甘味料、坐剤基剤、懸濁剤、錠剤助剤、例えば結合剤、充填剤、滑剤、崩壊剤又は被覆、粘土、推進剤、乾燥剤、乳白剤、増粘剤、変性剤、ワックス、ワックス原料、軟化剤、ホワイトオイル、デンタルケア剤のための作用物質担持剤又は助剤、例えば研磨物質及びワックス原料が含まれる。これに関する実施態様は、Fiedler, H. P.、Lexikon der Hilfsstoffe fuer Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete、第4版、Aulendorf: ECV-Editio-Kantor-Verlag、1996中に記載されているように、当業者に公知である。

【0065】通常、組成物の全重量に対して、本発明による組成物は、本発明によるコポリマー0.05重量%～20重量%、有利に0.1～10重量%及び特に有利に0.5～5重量%並びに不溶性成分0.1重量%～90重量%、有利に0.1～60重量%含有している。

【0066】本発明によるコポリマーは、溶解媒介剤 (可溶化剤) として特に適している。溶解媒介剤とは、その存在により特定の溶剤中に実際には不溶性の化合物を前記溶剤中に溶解させるか又は分散可能、即ち、懸濁可能にするか乳化可能にする物質のことである。これにより、本発明のコポリマーは、水不溶性成分、殊に医薬品又は化粧品の使用、植物処理又は栄養工業のための上記の作用物質又は助剤のための溶解媒介剤として適している。

【0067】もう1つの重要な観点は、殊に医薬品及び化粧品の分野での作用物質の生物学的利用能の向上のための使用である。本発明によるコポリマーは、浸透促進剤として、即ち、湿潤バリア、例えば皮膚及び粘膜を乗り越えるのを容易にするために、局所的使用に適している。また、上記組成物の多くの場合、液体／液体混合物及び／又は固体／液体混合物の安定化を必要とするが、この場合、それぞれの相は、互いに混合不可能であるかもしくは自発的には均一の混合物を生じることがない。

従つて、本発明のコポリマーは、分散液、即ち、エマルジョン、殊に水中油滴型エマルジョンあるいはまた懸濁液の安定剤としても使用されている。前記の性質の場合、これらは、しばしば保護コロイドとも呼称される。

【0068】以下の実施例は、本発明を具体的に説明するものであるが、本発明はこれによって制限されるものではない。

【0069】

【実施例】例 1

N-ビニルホルムアミド90重量%とステアリルアクリレート10重量%とからなるコポリマー1gを、水100m1中に溶解した。K値は、17.5であった。前記溶液1m1中に、ジアゼバム190μgを溶解させることができた。

【0070】例 2

N-ビニルホルムアミド40重量%とN-ビニルカプロラクタム40重量%とからなるコポリマー1gを、水1

00m1中に溶解した。前記溶液のK値は、20.5であった。前記溶液1m1中に、ジアゼバム215μgを溶解させることができた。

【0071】例 3

N-ビニルピロリドン60重量%と、N-ビニルホルムアミド20重量%とドデシルメタクリレート20重量%とからなるコポリマー1gを、水100m1中に溶解した。前記溶液のK値は、15.7であった。前記溶液1m1中に、ジアゼバム180μgを溶解させることができた。

【0072】例 4

N-メチル-N-ビニルアセトアミド90重量%とステアリン酸ビニルエステル10重量%とからなるコポリマー1gを、水100m1中に溶解した。前記溶液のK値は、23.4であった。前記溶液1m1中に、ジアゼバム220μgを溶解させることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 アントン ネゲレ
ドイツ連邦共和国 ダイデスハイム プラ
タネンヴェーク 2

(72)発明者 ヘルムート メフェルト
ドイツ連邦共和国 マンハイム 12ペー
ク-7
(72)発明者 アクセル ザネル
ドイツ連邦共和国 フランケンタール ロ
ルシャー リング 2ツェー